

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	07 FEB 2000
WIPC	PCT

Bescheinigung

EP 99 / 10322
4

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Abformen"

am 24. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol B 05 D 7/24 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Oktober 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag


Jerofsky

Aktenzeichen: 198 60 134.4

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Abformen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben
5 Oberfläche, deren Herstellung und Verwendung. Bei dem Verfahren wird die
Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche
geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einem Kunststoff, insbesondere einem
duroplastischen oder thermoplastischen Polymer abgeformt und die Oberfläche des
so erhaltenen Formkörpers mit dem Negativabdruck der Oberfläche der positiven
10 Form gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer
hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines
Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deut-
15 lich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet.

Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem oben genannten
Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser
aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur
20 sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter
Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche
anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die
Oberfläche überströmen.

25 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Ver-
fügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer
ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche
aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit
diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der
30 Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

10 Aus der WO 96/04123 sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen bekannt. In dieser Patentanmeldung wird unter anderem gelehrt, die gewünschten Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung eines Formkörpers aus hydrophoben Polymeren zu schaffen, in dem die Formkörper von vornherein in Formen hergestellt werden, deren Oberfläche das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur aufweist. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, daß
15 erst das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur hergestellt werden muß, bevor ein Gegenstand mit der gewünschten Oberflächenstruktur abgeformt werden kann.

Beim Herstellen der Negativform wie oben beschrieben, können Fehler in der Oberfläche auftreten, die den positiven Abdruck aus hydrophobem Polymer
20 hinsichtlich seiner Oberflächeneigenschaften beeinträchtigen.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen
25 Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die
30 Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, das Gegenstand der Erfindung ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete

- 5 Oberflächenstruktur aufweist, mit einem Kunststoff, insbesondere einem duroplastischen oder thermoplastischen Polymer abgeformt und die Oberfläche des so erhaltenen Formkörpers mit dem Negativabdruck der Oberfläche der positiven Form gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.

10

Eine Form im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Form, die mit Polymeren ausgegossen werden kann. Diese Form muß eine Oberfläche aufweisen, deren Oberflächentopographie die Voraussetzungen für eine beliebige ultraphobe Oberfläche bietet.

15

Vorzugsweise entspricht die Oberflächentopographie jedoch der einer eloxierten und gesealten (d.h. mit Heißwasser oder Wasserdampf behandelten) Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der parallelen deutschen Patentanmeldung (internes Aktenzeichen LeA 33 448) offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die

20 Oberflächen keinen hydrophoben Überzug aufweisen müssen. Dabei wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch anodische Oxidation, eloxiert, in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt und gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.

- 25 Ebenfalls bevorzugt entspricht die Oberflächentopographie der einer mikrostrukturierten, eloxierten und kalzinierten Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der parallelen deutschen Patentanmeldung (internes Aktenzeichen LeA 33 447) offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die Oberflächen ebenfalls keinen hydrophoben Überzug aufweisen müssen. Hierbei wird die Oberfläche eines
- 30 Aluminiumsubstrats mit einer periodischen Mikrostruktur mit einer Tiefe von 1 bis 1000 µm, vorzugsweise von 60 bis 600 µm, versehen, die Oberfläche anschließend,

insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, gegebenenfalls in heißem Wasser behandelt, bei einer Temperatur von 400 bis 500°C kalziniert und gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.

- 5 Das Abformen der Oberfläche kann je nach verwendetem Material durch Ausgießen oder Anspritzen mit verflüssigtem oder gelöstem thermoplastischen Kunststoff bzw. mit noch nicht ausgehärtetem Kunststoff erfolgen. Entsprechende Techniken sind bekannt und dem Fachmann der Kunststofftechnik geläufig.

- 10 Für die Durchführung des Verfahrens geeignete Kunststoffe sind duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe.

- Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-
15 Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

- Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat,
20 Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

- 25 Vorzugsweise wird die Form mit einem, dem Fachmann geläufigen, hydrophoben Polymer, besonders bevorzugt mit Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) abgegossen. Der daraus resultierende Polymer-Formkörper hat dann bereits eine ultraphobe Oberfläche.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Form mit einem beliebigen Polymer abgegossen und der Polymer-Formkörper anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

- 5 Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

- 10 Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

- 15 Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

- 20 Der Phobierungshilfsmittel kann schon vor dem Abformen der positiven Form der polymeren Formmasse als Additiv zugefügt werden und besetzt aufgrund seiner Oberflächenaktivität den Zwischenraum zwischen Positivform und Formmasse.

- 25 Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

- 30 Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnininische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

- 5 Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

- Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Um-
- 10 setzungsprodukte von Alkylidenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

- Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders
- 15 bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielfhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

- 20 Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Ver-
- 25 bindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

- Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-,
- 30 BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-

Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd
5 und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

10 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbestern der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäure-
20 alkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf dem Polymer-
25 Formkörper zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche des Polymer-Formkörpers zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung
30 zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind

Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

- 5 Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß eine Oberfläche, deren Topographie die Voraussetzungen für eine ultraphobe Oberfläche aufweist, direkt abgeformt werden kann und aus dem erhaltenen Negativ wieder eine ultraphobe Oberfläche resultiert. Durch diese Verfahrensweise erübrigt sich die aufwendige Erstellung eines Negatives der Topographie einer ultraphoben
- 10 Oberfläche, wie sie vom Stand der Technik gelehrt wird.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das
- 15 erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

- Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch
- 20 die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

- 25 Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

- 5 Dadurch, daß Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

- 10 Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

- 15 Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

- 20 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

- 25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern, die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff, der eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche aufweist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

- Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als transparente Scheibe oder als Deckschicht von
15 transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

- Das erfindungsgemäße Verfahren hat den besonderen Vorteil, daß alle Formkörper bereits bei deren Herstellung mit der Topographie einer ultraphoben Oberfläche
20 versehen werden können.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Ein Aluminiumblech (AlMg_3) mit einer Fläche von $200 \times 50 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von $0,5 \text{ mm}$ wurde mit destilliertem Chloroform entfettet. Danach wurde das Blech in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ unter kontinuierlicher Elektrolytbewegung bei laminaren Strömungsbedingungen anodisch oxidiert. Die Elektrolyttemperatur wurde mit einem Thermostat auf konstant 20°C geregelt. Der Abstand zwischen der Oberfläche des
- 10 Bleches und der Gegenelektrode aus AlMg_3 halbhart betrug 5 cm . Die Stromdichte wurde während der anodischen Oxidation auf 10 mA/cm^2 geregelt.

- Nach der anodischen Oxidation wurde das Blech 5 Minuten in destilliertem Wasser und anschließend 1 Minute in Methanol gespült und danach bei Raumtemperatur
- 15 getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Blech in einem Becherglas, das zuvor mehrfach in destilliertem Wasser gekocht wurde, in destilliertem Wasser bei 100°C 600 Sekunden lang gesealt. Nach dieser Behandlung wurde das Blech mit Methanol gespült und bei 80°C in einem Trockenschrank eine Stunde lang getrocknet.

- 20 Auf diese Formoberfläche wurde ein ca. $20 \mu\text{m}$ dicker Film Poly(methylmethacrylat - co - perfluorooctadecylmethacrylat) ($-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{- co -[CH}_2\text{-C(COOC}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m\text{-}$, wobei das Verhältnis $n/m = 10$ ist; 50 Gew%ige Lösung in Butanon) mit Hilfe eines Gießrahmens gegossen, wobei 30% des Polymers in Methylenchlorid gelöst war. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus
- 25 dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen. Die Unterseite, die die Kontaktfläche zu der Form war, wies für Wasser einen statischen Randwinkel von 163° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ ab.

Beispiel 2

Die Formoberfläche des in Beispiel 1 beschriebenen Formbleches wurde bei diesem Beispiel mit einem 10 µm dicken Film aus Polymethylmethacrylat mit Hilfe eines Gießrahmens gegossen. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.

Anschließend wurde die Unterseite, die die Kontaktseite zur abgegossenen Form war, mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Dieses Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

Schließlich wurde die Goldschicht 24 Stunden lang mit Dekanthiol-Dampf bei Raumtemperatur behandelt.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von $> 160^\circ$ auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 3^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl spontan ab.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche von einer positiven Form, die
5 eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einem Kunststoff, insbesondere einem duroplastischen oder thermoplastischen Polymer abgeformt und die Oberfläche des so erhaltenen Formkörpers mit dem Negativabdruck der Oberfläche der positiven Form gegebenfalls mit einer Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Form die Oberflächenstruktur einer eloxierten und mit Heißwasser von 50 bis 100°C behandelten im wesentlichen Aluminium oder eine
15 Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Form die Oberflächenstruktur einer mikrostrukturierten, eloxierten und kalzinierten, im wesentlichen Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche aufweist.
20
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymer ein hydrophobes Polymer eingesetzt wird, bevorzugt Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) und ggf. die
25 zusätzliche Beschichtung mit hydrophoben oder oleophoben Material weggelassen wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff ein duroplastischer Kunststoff aus der Reihe:
30 Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-

Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt ist.

- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff ein thermoplastischer Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, 10 Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
- 15 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Formkörpers mit dem Negativabdruck eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.
- 20 8. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8.
- 25 10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 30 11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern,

Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen,
Haushaltsgeräte.

12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als
5 rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
13. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 8 als transparente
Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere
Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder
10 Gewächshäuser.

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche durch Abformen

Z u s a m m e n f a s s u n g

5

Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben
Eigenschaften beschrieben, bei dem die Oberfläche von einer positiven Form, die
eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit
10 einem Kunststoff, insbesondere einem duroplastischen oder thermoplastischen
Polymer abgeformt und die Oberfläche des so erhaltenen Formkörpers mit dem
Negativabdruck der Oberfläche der positiven Form gegebenenfalls mit einer
Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere
oleophoben Beschichtung versehen wird.

15

